

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001424

International filing date: 01 February 2005 (01.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-025834
Filing date: 02 February 2004 (02.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 日
Date of Application:

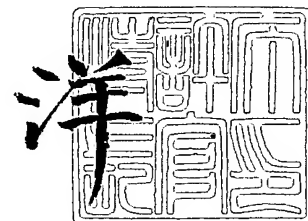
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 5 8 3 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 5 8 3 4]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 YT04101AB2
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社
 宇部ケミカル工場内
 【氏名】 安部 浩司
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012254
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を含有し、非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に少なくとも 2 種の環状カーボネート類を含有し、かつ、フルオロベンゼン化合物を 0.1 重量%～5 重量%含有することを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】

前記環状カーボネート類がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも 2 種である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 3】

前記非水電解液がさらに鎖状カーボネート類を含有する請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 4】

前記環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との容量比が 20:80～40:60 である請求項 3 記載の非水電解液。

【請求項 5】

前記鎖状カーボネート類としてメチルエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項 3 記載の非水電解液。

【請求項 6】

前記フルオロベンゼン化合物が、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソールから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 7】

正極、負極、およびベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を含有し、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に少なくとも 2 種の環状カーボネート類を含有し、かつ、フルオロベンゼン化合物を 0.1 重量%～5 重量%含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記環状カーボネート類がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも 2 種である請求項 7 記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

前記非水電解液がさらに鎖状カーボネート類を含有する請求項 7 記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】

前記環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との容量比が 20:80～40:60 である請求項 8 記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記鎖状カーボネート類としてメチルエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項 8 記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】

前記フルオロベンゼン化合物が、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソールから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 7 記載のリチウム二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の過充電安全性の改善とサイクル時や高温保存時の分解ガスの抑制などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されているリチウム二次電池は、主に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、高電圧、高エネルギー密度の電池が求められており、電池性能と安全性との両方を向上させることが難しくなっている。特に、高エネルギー密度の電池においては、従来よりも過充電安全性を向上させることが重要である。また同時に、サイクル特性や高温保存特性を維持することも難しく、ガス発生による電池の膨れなども多く、電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。今後、高まるエネルギー密度に対して、電池性能を維持しながら、安全性も向上させる優れた二次電池が求められている。

【0004】

従来、非水二次電池の過充電安全性を改善する方法として、有機化合物を少量添加する方法が知られている。例えば、ベンゼン環の水素原子の少なくとも一つがフッ素置換されたシクロヘキシルベンゼン入り電解液として、下記特許文献1が提案されている。しかし、これらの過充電安全性を改善する方法では、高電圧、高エネルギー密度の電池においては、その効果を十分発揮できないという問題がある。

【0005】

【特許文献1】特開2003-317803号公報

【0006】

本発明者らは、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、高電圧、高エネルギー密度を有する電池において、過充電安全性を向上させると同時に、サイクル特性や高温保存特性を維持させ、ガス発生による電池の膨れを抑制した優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を含有し、非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に少なくとも2種の環状カーボネート類を含有し、かつ、フルオロベンゼン化合物を0.1重量%～5重量%含有することを特徴とする非水電解液に関する。

【0008】

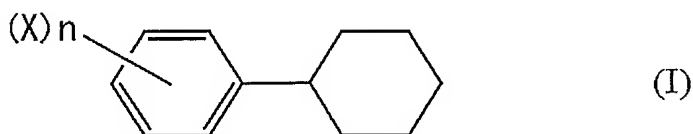
また、本発明は、正極、負極、およびベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を含有し、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に少なくとも2種の環状カーボネート類を含有し、かつ、フルオロベンゼン化合物を0.1重量%～5重量%含有することを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0009】

本発明において、前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物としては、下記一般式 (I)

【0010】

【化1】



【0011】

(式中、Xは、ハロゲン原子を示し、nは1または2である。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。) で表すことができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、電池の過充電安全性と同時に、サイクル特性や高温保存特性、更にはガス発生による電池の膨れを抑制したリチウム二次電池を提供することができる。

特に、本発明において、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を含有する非水電解液において、該非水電解液中に少なくとも2種の環状カーボネート類およびフルオロベンゼン化合物を0.1重量%～5重量%含有させることにより、リチウム二次電池において、前記両化合物を併用することによる相互作用により、電池の過充電安全性と同時に、サイクル特性や高温保存特性、更にはガス発生による電池の膨れを抑制した優れたリチウム二次電池を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の具体例としては、例えば、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブromo-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼン、1,2-ジクロロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1,3-ジブromo-4-シクロヘキシルベンゼン、1,4-ジクロロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1,2-ジフルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1,3-ジフルオロ-5-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられ、特に1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンが好ましい。

【0014】

本発明において、前記フルオロベンゼン化合物と共に含有される前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の含有量は、非水電解液の重量に対して1重量%以上が好ましく、1.5重量%以上がより好ましく、2重量%以上が最も好ましい。また、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の含有量は非水電解液の重量に対して10重量%以下が好ましく、7重量%以下がより好ましく、5重量%以下が最も好ましい。

【0015】

前記フルオロベンゼン化合物としては、ベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、アニソールなどのベンゼン環にフッ素原子が結合したものが好ましく、特にフッ素置換されたベンゼンまたはフッ素置換されたアニソールが最も好ましい。

【0016】

前記フルオロベンゼン化合物の具体例としては、例えば、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、2-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル

、2-フルオロジフェニルエーテル、4-フルオロジフェニルエーテル、2-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソールなどが挙げられ、特にフルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、2,4-ジフルオロアニソールが好ましい。

【0017】

前記フルオロベンゼン化合物の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、非水電解液の重量に対して0.1重量%以上が好ましく、0.5重量%以上がより好ましく、1重量%以上が最も好ましい。また、前記フルオロベンゼン化合物の含有量は非水電解液の重量に対して5重量%以下が好ましく、4重量%以下がより好ましく、3重量%以下が最も好ましい。

【0018】

更に、前記ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物に対する前記フルオロベンゼン化合物の割合は、重量比で0.1以上が好ましく、0.15以上がより好ましく、0.2以上が最も好ましい。また、非水電解液中に前記フルオロベンゼン化合物に対するベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の割合は、1.0以下が好ましく、0.8以下がより好ましく、0.5以下が最も好ましい。

【0019】

前記非水電解液中に含まれる前記環状カーボネート類として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジメチルビニレンカーボネート（DMVC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）から選ばれる少なくとも2種であることが好ましい。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも2種がより好ましく、特に、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネートが含有されていることが最も好ましい。

【0020】

また、本発明において、非水電解液にさらに鎖状カーボネート類を含有させることが好ましい。前記非水電解液中に含まれる鎖状カーボネート類として、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルブチルカーボネート（MBC）、ジブチルカーボネート（DBC）などのアルキル基を有する鎖状カーボネート類が挙げられる。但し、アルキル基部分は、直鎖状または分枝状のいずれであっても構わない。

【0021】

また、前記非水電解液中に含まれる前記環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との含有割合は、容量比として、20:80~40:60とすることが好ましく、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との容量比が40:60以上の環状カーボネートの容量が過度に多い電解液組成の場合、円筒電池や角型電池のような高容量または高エネルギー密度の電池、とりわけ、電極材料層の密度が高い電極を用いた円筒電池や角型電池においては、高粘度の悪影響を受け、電池内に十分電解液が浸透し難いために、満足なサイクル維持率を発現し難くなる。また、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との容量比が20:80以下の環状カーボネートの容量が過度に少ない電解液組成の場合、伝導度が低くなり、満足なサイクル維持率を発現し難くなる。したがって、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類と前記鎖状カーボネート類との容量比は、20:80~40:60、好ましくは20:80~35:65とするのがよい。

【0022】

特に前記鎖状カーボネートのうち、粘度が低くなるようにジメチルカーボネートやメチルエチルカーボネートのようなメチル基を含有する鎖状カーボネートを使用することが好ましく、中でも、粘度が低く、-20℃でも液体であり、沸点が100℃以上である非対

称な鎖状カーボネートのメチルエチルカーボネートを使用することが好ましい。更には、鎖状カーボネートのうち、非対称な鎖状カーボネートであるメチルエチルカーボネートと、対称な鎖状カーボネートであるジメチルカーボネートおよび／またはジエチルカーボネートとの容量比は、100:0～51:49であることが好ましく、100:0～70:30がより好ましい。

【0023】

非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類の割合は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類の割合は、20容量%以上が好ましく、25容量%以上がより好ましい。また、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類の割合は、40容量%以下が好ましく、35容量%以下がより好ましい。

【0024】

また、前記非水電解液中の不飽和炭素-炭素結合を有する環状カーボネート類であるビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートの含有量は、0.1容量%以上が好ましく、0.4容量%以上がより好ましく、0.8容量%以上が最も好ましい。また、非水電解液中に含有される不飽和炭素-炭素結合を有する環状カーボネート類の割合は、8容量%以下が好ましく、4容量%以下がより好ましく、3容量%以下が最も好ましい。

【0025】

本発明で使用されるその他の非水溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン (GBL)、 γ -バレロラクトン、 α -アングリカラクトンなどのラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、アジポニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸オクチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸エチルメチル、シュウ酸ジエチルの鎖状エステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、グリコールサルファイト、プロピレンサルファイト、グリコールサルフェート、プロピレンサルフェート、ジビニルスルホン、1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートなどのS=O含有化合物などが挙げられる。

【0026】

これらの非水溶媒の組み合わせは、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類と鎖状エステル類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とエーテル類の組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類と鎖状エステル類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられるが、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、あるいは環状カーボネート類と鎖状カーボネート類と鎖状エステル類との組み合わせが好ましい。

【0027】

環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とを使用する場合、その含有割合は、容量比として、20:80～40:60とすることが好ましく、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との容量比が40:60以上の環状カーボネートの容量が過度に多い電解液組成の場合、円筒電池や角型電池のような高容量または高エネルギー密度の電池、とりわけ、電極材料層の密度が高い電極を用いた円筒電池や角型電池においては、高粘度の悪影響を受け、電池内に十分電解液が浸透し難いために、満足なサイクル維持率を発現することができない。また、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との容量比が20:80以下の環状カーボネートの容量が過度に少ない電解液組成の場合、伝導度が低くなり、満足なサイクル維持率を発現することができない。したがって、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類と前記鎖状カーボネート類との容量比は、20:80～40:60とするのが好ましく、20:80～35:65とするのがより好ましい。

【0028】

特に前記鎖状カーボネートのうち、粘度が低くなるようにジメチルカーボネートやメチルエチルカーボネートのようなメチル基を含有する鎖状カーボネートを使用することが好ましく、中でも、粘度が低く、 -20°C でも液体であり、沸点が 100°C 以上である非対称な鎖状カーボネートのメチルエチルカーボネートを使用することが好ましい。更には、鎖状カーボネートのうち、非対称な鎖状カーボネートであるメチルエチルカーボネートと、対称な鎖状カーボネートであるジメチルカーボネートおよび／またはジエチルカーボネートとの容量比は、 $100:0\sim 51:49$ であることが好ましく、 $100:0\sim 70:30$ がより好ましい。

【0029】

本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)$ などの鎖状のアルキル基を含有するリチウム塩や、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ などの環状のアルキレン鎖を含有するリチウム塩が挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせ使用してもよい。これら電解質塩の濃度は、前記の非水溶媒に通常 0.3M 以上が好ましく、 0.5M 以上がより好ましく、 0.7M 以上が最も好ましい。また、これら電解質塩の濃度は、 2.5M 以下が好ましく、 1.5M 以下がより好ましく、 1.2M 以下が最も好ましい。

【0030】

本発明の非水電解液は、例えば、前記環状カーボネート類を含む非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記フルオロベンゼン化合物およびベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を溶解することにより得られる。

【0031】

本発明の電解液の 25°C における動粘度は、 $2.3\times 10^{-6}\sim 3.6\times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ であることが好ましく、 $2.3\times 10^{-6}\sim 3.2\times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ がより好ましく、 $2.3\sim 3.0\times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ が最も好ましい。動粘度の測定は、特に特別な方法を必要としないが、細管式粘度測定法によりキャノンフェンスケ粘度計を使用して測定した。

【0032】

また、本発明の非水電解液に、例えば、空気や二酸化炭素を含ませることにより、電解液の分解によるガス発生の抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。

【0033】

本発明において、非水電解液中に二酸化炭素または空気を含有（溶解）させる方法としては、（1）予め非水電解液を電池内に注液する前に空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含有させる方法、（2）注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含有させる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせ使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点 -40°C 以下であることが好ましく、露点 -50°C 以下であることが特に好ましい。

【0034】

本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0035】

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01<$

$x < 1$) などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。以上のよう、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、のような充電終了後の開回路電圧が Li 基準で4.3V以上を示すリチウム複合金属酸化物であり、正極材料として最も好ましくは、 Co や Ni を含有するリチウム複合金属酸化物を用いることであり、リチウム複合金属酸化物の一部が他元素で置換されていても良い。例えば、 LiCoO_2 の Co の一部を Sn 、 Mg 、 Fe 、 Ti 、 Al 、 Zr 、 Cr 、 V 、 Ga 、 Zn 、 Cu などで置換されていても良い。

【0036】

正極の導電剤として、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば何でも良い。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チェンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類を適宜混合して用いても良い。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10重量%が好ましく、特に、2～5重量%が好ましい。

【0037】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0038】

負極（負極活物質）としては、リチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用され、例えば、リチウム金属やリチウム合金、および炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、スズやスズ化合物、ケイ素やケイ素化合物が使用される。炭素材料においては、特に、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が0.340nm以下であることが好ましく、0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有するグラファイト類を使用することがより好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0039】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。また、電池用セパレータは単層多孔質フィルム及び積層多孔質フィルムのいずれの構成であっても良い。本発明で使用される電池用セパレータは、製造条件によっても異なるが、透気度が50～1000秒/100ccが好ましく、100～800秒/100ccがより好ましく、300～500秒/100ccが最も好ましい。透気度が高すぎるとリチウムイオン伝導性が低下するために電池用セパレータとしての機能が十分でなく、低すぎると機械的強度が低下するので上記範囲とするのが好ましい。また、空孔率は30～60%が好ましく、35～55%がより好ましく、40～50%が最も好ましい。特に空孔率をこの範囲とすると、電池の容量特性が向上するので好ましい。さらに、電池用セパレータの厚みはできるだけ薄い方がエネルギー密度を高くできるため好ましいが

、機械的強度、性能等の両面から $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ が最も好ましい。

【0040】

本発明においては、有効な添加剤の効果を得るために、電極材料層の密度が重要である。特に、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は $3.2 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、更に好ましくは $3.3 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは $3.4 \sim 3.8 \text{ g/cm}^3$ である。正極合剤密度が 4.0 g/cm^3 を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は $1.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $1.4 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の間である。負極合剤層の密度が 2.0 g/cm^3 を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。

【0041】

また、本発明における好適な前記正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、 $30 \sim 120 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 70 \mu\text{m}$ である。電極材料層の厚みが好適な前記範囲より薄いと、電極材料層での活物質量が低下するために電池容量が小さくなる。一方、その厚さが前記範囲より厚いと、サイクル特性やレート特性が低下するので好ましくない。

【0042】

また、リチウム二次電池の構成は特に限定されるものではなく、正極、負極、多孔膜セパレータおよび電解液を有するコイン電池や円筒型電池、角型電池、積層型電池などが一例として挙げられる。中でも、円筒型電池、角型電池が好ましい。

【0043】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が 4.2 V より大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が 4.3 V 以上のような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、 2.5 V 以上とすることができ、さらに 2.8 V 以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常 $0.1 \sim 3 \text{ C}$ の定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、 -40°C 以上で充放電することができるが、好ましくは 0°C 以上である。また、 100°C 以下で充放電することができるが、好ましくは 80°C 以下である。

【0044】

本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガasketなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種）を備えつけていることが好ましい。

【0045】

本発明におけるリチウム二次電池は必要に応じて複数本を直列および／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび／または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路（各電池および／または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。

【0046】

本発明のリチウム二次電池が使用される機器は、携帯電話、ノートパソコン、PDA、ビデオムービー、コンパクトカメラ、ヒゲソリ、電動工具、自動車などに使用されることが好ましい。特に、充電電流が 0.5 A 以上になる機器は、本発明のリチウム二次電池との組み合わせにより信頼性が向上するので好ましい。

【実施例】

【0047】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

〔非水電解液の調製〕

EC:VC:MEC (容量比) = 28:2:70 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに 2, 4-ジフルオロアニソールおよび 1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ 1 重量%、2 重量% となるように加えた。この電解液の 25℃ における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

【0048】

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 (正極活物質) を 90 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を 5 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% の割合で混合し、これに 1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調製した。格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 0.335 nm である黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛 (負極活物質) を 95 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% の割合で混合し、これに 1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータ (厚さ 20 μm) を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 -60℃ の二酸化炭素を電池内に含有させて 18650 サイズの円筒電池 (直径 18 mm、高さ 65 mm) を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置 (PTC 素子) を設けた。この時、正極の電極密度は、3.5 g/cm^3 であり、負極の電極密度は 1.6 g/cm^3 であった。正極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は 70 μm であり、負極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は 60 μm であった。

この 18650 電池を用いて、サイクル試験するために、高温 (45℃) 下、2.2 A (1 C) の定電流で 4.3 V まで充電した後、終止電圧 4.3 V として定電圧下に合計 3 時間充電した。次に 2.2 A (1 C) の定電流下、終止電圧 3.0 V まで放電し充放電を繰り返した。初期充放電容量は、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを添加せず、2, 4-ジフルオロアニソールを非水電解液に対して 3 重量% 添加した 1 M LiPF_6 -EC/VC/MEC (容量比 28/2/70) を非水電解液として用いた場合 (比較例 2) とほぼ同等であり、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を 100% としたときの放電容量維持率は 80.8% であった。また、200 サイクル後のガス発生量は、比較例 2 と比較して明らかに少ないことが分かった。さらに、サイクル試験を 5 回繰り返した 18650 電池を用いて、常温 (20℃) 下、4.2 V の満充電状態から 2.2 A (1 C) の定電流で続けて充電することにより過充電試験を行い、電池の表面温度が 120℃ を越えないことを安全性の基準とした結果、電池の表面温度は 120℃ 以下であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0049】

実施例 2

添加剤として、2, 4-ジフルオロアニソールに代えてフルオロベンゼンを非水電解液に対して 1 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 82.1% であった。過充電試験は、電池の表面温度が 120℃ 以下であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。この電解液の 25℃ における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

【0050】

実施例 3

EC:VC:MEC:1, 3-プロパンスルホン (PS) (容量比) = 28:2:69:1 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにフルオロベンゼンおよび 1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ 1 重量%、2 重量% となるように加えた。この非水

電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200 サイクル後の放電容量維持率は 82.4% であった。過充電試験は、電池の表面温度が 120℃ 以下であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。この電解液の 25℃ における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

【0051】

実施例 4

EC:VC:MEC:シュウ酸エチルメチル (EMO) (容量比) = 28:2:69:1 の非水溶媒を調製し、これに LiPF₆ を 1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにフルオロベンゼンおよび 1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ 1 重量%、2 重量% となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200 サイクル後の放電容量維持率は 82.5% であった。過充電試験は、電池の表面温度が 120℃ 以下であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。この電解液の 25℃ における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

【0052】

比較例 1

EC:VC:MEC (容量比) = 28:2:70 の非水溶媒を調製し、これに LiPF₆ を 1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにフルオロベンゼンを非水電解液に対して、3 重量% となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200 サイクル後の放電容量維持率は 78.5% であった。過充電試験は、電池の表面温度が 120℃ を超え、過充電防止効果はなかった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。この電解液の 25℃ における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

【0053】

比較例 2

EC:VC:MEC (容量比) = 28:2:70 の非水溶媒を調製し、これに LiPF₆ を 1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに 2,4-ジフルオロアニソールを非水電解液に対して、3 重量% となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200 サイクル後の放電容量維持率は 75.2% であった。過充電試験は、電池の表面温度が 120℃ 以下であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。この電解液の 25℃ における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

【0054】

比較例 3

環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との重量比が 1:1 となるように EC:VC:DEC (容量比) = 41:2:57 の非水溶媒を調製し、これに LiPF₆ を 1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに 1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、3 重量% となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200 サイクル後の放電容量維持率は 76.6% であった。過充電試験は、電池の表面温度が 120℃ 以下であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。この電解液の 25℃ における動粘度は、 $3.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

【0055】

【表 1】

| | 正極 | 負極 | 電解液組成 容量比 | フルオロベンゼン 化合物 含有量(wt%) | ベンゼン環にハロゲン 原子が結合しているシ クロヘキシルベンゼン 化合物 含有量(wt%) | 200 サイクル 維持 率 (%) | 過充 電 防止 効果 |
|----------|--------------------|----------|---|-----------------------------|---|-------------------------------|---------------------|
| 実施例 1 | LiCoO ₂ | 人造 黒鉛 | 1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70 | 2, 4-ジフルオロ アニソール(1) | 1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2) | 80.8 | あり |
| 実施例 2 | LiCoO ₂ | 人造 黒鉛 | 1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70 | フルオロベンゼン (1) | 1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2) | 82.1 | あり |
| 実施例 3 | LiCoO ₂ | 人造 黒鉛 | 1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/PS =28/2/69/1 | フルオロベンゼン (1) | 1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2) | 82.4 | あり |
| 実施例 4 | LiCoO ₂ | 人造 黒鉛 | 1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/EMO =28/2/69/1 | フルオロベンゼン (1) | 1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2) | 82.5 | あり |
| 比較例 1 | LiCoO ₂ | 人造 黒鉛 | 1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70 | フルオロベンゼン (3) | なし | 78.5 | なし |
| 比較例 2 | LiCoO ₂ | 人造 黒鉛 | 1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70 | 2, 4-ジフルオロ アニソール(3) | なし | 75.2 | あり |
| 比較例 3 | LiCoO ₂ | 人造 黒鉛 | 1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =41/2/57 | なし | 1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(3) | 76.6 | あり |

【0056】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は円筒電池に関するものであるが、本発明は角柱電池、コイン電池またはラミネート式電池にも適用される。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電池の過充電安全性と同時に、サイクル特性や高温保存特性、更にはガス発生による電池の膨れを抑制したリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を含有し、非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に少なくとも2種の環状カーボネート類を含有し、かつ、フルオロベンゼン化合物を0.1重量%～5重量%含有することを特徴とする非水電解液に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 4 - 0 2 5 8 3 4 |
| 受付番号 | 5 0 4 0 0 1 6 9 1 1 2 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0 0 9 4 |
| 作成日 | 平成 1 6 年 2 月 3 日 |

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 2月 2日

特願 2 0 0 4 - 0 2 5 8 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社